

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月18日

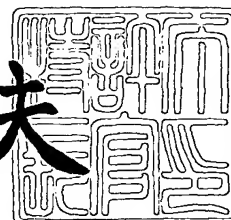
出願番号
Application Number: 特願2002-271189
[ST. 10/C]: [JP 2002-271189]

出願人
Applicant(s): 独立行政法人産業技術総合研究所
株式会社ガステック
株式会社化研
北斗電工株式会社

2003年 8月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 52418

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 野田 和俊

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

【氏名】 長縄 竜一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県綾瀬市深谷 6 4 3 1 株式会社ガステック内

【氏名】 松延 邦明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県水戸市堀町 1 0 4 4 株式会社化研内

【氏名】 内田 勝秀

【発明者】

【住所又は居所】 東京都目黒区碑文谷 4 - 2 2 - 1 3 北斗電工株式会社内

【氏名】 小林 幸太

【特許出願人】

【持分】 060/100

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【特許出願人】

【持分】 020/100
【識別番号】 391028122
【氏名又は名称】 株式会社ガステック

【特許出願人】

【持分】 010/100
【識別番号】 000140627
【氏名又は名称】 株式会社化研

【特許出願人】

【持分】 010/100
【識別番号】 591031212
【氏名又は名称】 北斗電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【その他】 国等以外のすべての者の持分の割合 4 0 / 1 0 0

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 8,400円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水晶振動子電極材料との反応を利用したガス測定法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水晶振動子を用い、測定対象ガスと水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

【請求項 2】 水晶振動子を用い、測定対象ガスを反応管中にて酸化・還元分解し、測定対象ガスの形態を変化させて分解生成物とし、該分解生成物と水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

【請求項 3】 芳香族化合物を測定対象ガスとし、水晶振動子電極材料として銀を用いることを特徴とする請求項 2 に記載のガス測定法。

【請求項 4】 揮発性有機塩素化合物を測定対象ガスとし、水晶振動子電極材料として銅を用いることを特徴とする請求項 2 に記載のガス測定法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水晶振動子電極材料との反応を利用したガス測定法に関し、詳しくは、主に芳香族化合物や揮発性有機塩素化合物を利用する事業所等やその他環境計測分野において簡便かつ高感度に、測定対象とするガスを検知することによって、作業環境測定及び周辺環境の汚染実態測定のための携帯型検知器として使用することを可能にするガス測定法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来は、有害ガスが発生する汚染現場でのガス測定には、ガス検知管方式による測定法が用いられている。この方法は、測定ガスと鋭敏に反応する検知薬剤をガラス管に充填したもので、検知管内に測定ガスを通気すると、化学反応により検知薬剤が変色する。この変色域の長さが測定ガス濃度と相関関係があるため、ガラス管に印刷してある濃度目盛りから肉眼で測定ガス濃度を読みとる。但し、測定ガスが芳香族化合物や揮発性有機塩素化合物の場合には、そのままでは検知

薬剤が反応せず検知することができないため、測定ガスを検知薬剤に通気する直前に、酸化・還元分解反応剤を充填したガラス管を直列に接続し、分解生成物を検知薬剤に通気して反応を起こさせ、測定を行っている。

【0003】

その他の現場におけるガス測定法としては、光学式のアーク紫外光分光式センサや熱イオン化式センサなどが利用されている。前者の方法は、交流アーク放電により大気中の N_2 、 NO_x などからの紫外線発光強度がハロゲン化合物の量により増大する特性を利用し、この紫外線発光強度を指標として濃度を測定するものである。また後者の方法は、高温のアルカリ金属付きヒーター上でハロゲン化合物が熱分解すると、そのハロゲン化合物がイオン化し、このイオン電流が濃度と比例し、このイオン電流を指標として濃度を測定するものである。

また、ポータブル型のガスクロマトグラフを利用する方法では、測定原理から高感度・高精度な測定が可能である。さらに、光イオン化検出器や水素炎イオン化検出器などを用いる測定法では、取り扱いが簡便で、測定値をそのまま読み取れるなどの特長がある。

【0004】

しかしながら、前記のガス検知管方式の測定法では、各検知管の測定濃度範囲に制限があるため、多くの段階の測定レンジを有するガス検知管を幾つか準備する必要がある。また、目視により変色ゾーンを読みとるために測定精度にも限界がある。さらに、検知薬剤の化学反応を利用しているため、現状のガス検知管ではppbレベルの濃度を効率よく高精度に測定することはできなかった。

【0005】

また、前記の光学式のアーク紫外光分光式センサを用いる方法は、測定感度、価格などに問題がある。前記の熱イオン化式センサを用いる方法は、クーラーなどの構成機器を必要とすることから大型化と価格の問題がある。ポータブル型のガスクロマトグラフを用いる方法は、測定原理上キャリアガスなど測定に関わる機材を準備する必要があり、測定件数や測定時間によってはバッテリー等を十分用意するか、商用電源を使用できる環境にしなければならない。さらに、光イオン化検出器や水素炎イオン化検出器などを用いる測定法では、測定対象物質が限

定されており、非常に高価である。

【0006】

一方、水晶振動子を利用したガス測定法として、これまで脂質からなる検知膜を用いた方法がある（特許文献1）。しかし、この方法では、測定対象ガス濃度を、直接的に検知膜との間で起こる吸脱着反応のみの現象を利用して測定するため、検出感度には一定の限界がある。また、湿度などの影響によっても周波数変化が起こるため、微量ガス濃度変化を高感度に検知するためには、その対策を十分に行う必要があり、高コストになる場合がある。さらに、均一な検知膜を水晶振動子表面に作製するために手間や、膜作製に関する設備が必要となる。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-44625号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来のガス測定法における問題点を解決し、検出感度の増大、携帯型小型装置化、低コスト化等を同時に可能としたガス測定法を提供することをその課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、前記課題は下記の技術的手段により解決される。

（1）水晶振動子を用い、測定対象ガスと水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

（2）水晶振動子を用い、測定対象ガスを反応管中にて酸化・還元分解し、測定対象ガスの形態を変化させて分解生成物とし、該分解生成物と水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

（3）芳香族化合物を測定対象ガスとし、水晶振動子電極材料として銀を用いることを特徴とする前記（2）に記載のガス測定法。

（4）揮発性有機塩素化合物を測定対象ガスとし、水晶振動子電極材料として

銅を用いることを特徴とする前記（２）に記載のガス測定法。

【0010】

以下、本発明のガス測定法を詳細に説明する。

本発明では、水晶振動子を用い、測定対象とするガスと水晶振動子の電極材料とを直接化学反応させるか又は吸着させることにより、ガス検知を行う。また芳香族化合物や揮発性有機塩素化合物など直接化学反応や吸着しないようなガスが測定対象の場合は、酸化又は還元分解する酸化・還元反応剤又はそれに同様な効果がある反応部を前段に設け、そこで変換された分解生成物に対して高感度に検知可能な銀や銅などの反応性が高い材料を電極に用いた水晶振動子を用い、分解生成物と水晶振動子の電極材料との化学反応又は吸着を利用して、ガス検知を行う。

【0011】

本発明において水晶振動子の電極材料としては、銀、銅、アルミニウム、ニッケルなどの導電性金属電極材料を用いることが望ましいが、特に芳香族化合物の分解生成物を検知する材料としては銀、揮発性有機塩素化合物の分解生成物を検知する材料としては銅を使用することによって、高感度に測定が可能となる。

【0012】

本発明による水晶振動子を用いたガス測定法では、その測定値は電気信号から読みとるために、測定者によって読みとり値に差が生じない。しかも、水晶振動子は電気機器などに使用されている汎用品であり、携帯型の小型、低価格の測定器が製作可能である。

【0013】

また、本発明では、水晶振動子の電極材料そのものを利用しているので、水晶振動子に検知膜を作製しないでガス検知ができ、また湿度の影響が非常に少ないため、反応剤によって発生した分解生成物を効率よく有効に検知することが可能となり、測定精度のすぐれたガス検知が行える。

【0014】

なお、本発明では、必ずしも酸化・還元分解薬剤を使用する必要はなく、公知の同様な機能を有する反応剤、反応管等、例えば酸化チタンと紫外線を使用して

トリクロロエチレンを塩化水素に分解するような機能又は機構を使用することも可能である。

さらに、測定対象ガスは必ずしも芳香族化合物、揮発性有機塩素化合物である必要はなく、ホルムアルデヒド等の酸化・還元分解薬剤などによって発生する分解生成物が、電極素子と化学反応または物理的吸着反応が伴うものであれば測定が可能である。また、測定対象ガス自体が電極素子と化学反応又は物理的吸着反応するものであれば測定可能であり、その場合は酸化・還元分解薬剤や同様な機能を有する反応剤、反応管等を使用する必要はない。

【0015】

酸化・還元分解薬剤を使用する場合は、その量によって分解生成物の発生量が増加するため、適切な任意の量を使用しなければならないが、高感度に検出する場合は増加させ、感度を上げたくないような場合は減少させればよい。また、ガス流量、使用温度、基本共振周波数によっても感度が増加するため、適切な任意の値で使用する。なお、これらの条件を保つ装置としては、公知の機器、装置を使用することができる。

【0016】

さらに、測定対象ガス濃度を求めるためには、上記各種条件を任意の値にした場合に、標準ガスなどを使用してあらかじめ検量線を求めることによって、簡便にガス濃度を求めることが可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】

次に、図面を参照しながら、本発明の実施の形態について、具体的且つ詳細に説明する。

図1に本発明の一実施形態によるガス測定法を適用したガス検知装置の概略を示す。ここでは、ベンゼン等芳香族化合物のガス測定を行う例を示している。この装置では、芳香族化合物を酸化・還元分解し、ヨウ素ガスを発生させる酸化・還元薬剤から構成されている反応管1と、ヨウ素ガスを検知しその濃度を測定する測定部2とをガスの導入側とガスの導出側との間で前後に接続している。

【0018】

反応管 1 には、酸化・還元分解薬剤が充填されており、そこに芳香族化合物を通すことにより、その芳香族化合物は酸化・還元分解し、ヨウ素ガスを発生する。反応管 1 に充填する酸化・還元分解薬剤としては、五酸化ヨウ素を主成分とする薬剤 (I_2O_5 、 $H_2S_2O_7$ 等) で、好ましくは粉末状の薬剤を充填して使用することが望ましい。

【0019】

測定部 2 は、ヨウ素による吸着反応が良好な銀等を主成分とした電極材料の水晶振動子 3 を測定部内に組み込んだものであり、前記反応管 1 で生成されたヨウ素ガスが銀電極と直接化学反応し吸着することにより重量変化として捉え、その濃度を測定する。さらに、収納した検知素子としての水晶振動子 3 の振動周波数を一定とし、かつ最適な測定温度を設定するため、加熱及び／又は冷却が可能な恒温装置 (部) 4 を使用し、測定部 2 の内部の温度を制御する構造となっている。

【0020】

このようなガス測定法では、例えば芳香族化合物を反応管 1 に通すことにより、その中に充填された酸化・還元分解薬剤で芳香族化合物が酸化・還元分解され、ヨウ素ガスを発生する。このヨウ素ガスが測定部 2 を通過する過程で、水晶振動子 3 の表面の電極材料と化学反応し吸着され、その時の水晶振動子 3 の振動周波数により、ヨウ素ガスの濃度が測定される。ここで、周波数測定装置 5 等により、ガス濃度変化に応じた周波数変化を測定する。このとき、水晶振動子 3 の振動周波数はその雰囲気温度により異なるので、恒温装置 (部) 4 により、水晶振動子 3 を収納した測定部 2 の内部の温度を最適でかつ一定の温度に制御する。なお、好ましくは反応管 1 と測定部 2 は極力最短距離にあることが望ましい。

【0021】

【実施例】

次に、本発明をより具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

本実施例では、図 1 に示す構造の装置を用いてガス検知を行うが、水晶振動子 3 表面は、測定直前まで真空又は不活性ガス等によって、酸化や環境雰囲気中の物質による汚染が進まないような条件とすることが好ましい。また、使用する際

は極力短時間で酸化・還元分解薬剤 1 と測定装置 5 等を接続可能な構造とすることが好ましい。

【0 0 2 2】

このような水晶振動子 3 をテフロン (R) やガラス等の腐食しにくい測定部 2 に組み込み、その周囲に配置したペルチェ素子等によって加熱、冷却両用の温度制御器として用いた。

さらに、この測定部 2 の前段に直径 5 mm×長さ 8 0 0 mm のガラス管からなる反応管 1 を接続し、この反応管 1 の内部に酸化・還元分解薬剤を充填した。この酸化・分解薬剤は粒径 1 0 0 μ m 程度の五酸化ヨウ素を主成分とする粉末 0 . 5 g を使用した。

【0 0 2 3】

このようにして構成したガス測定装置に窒素ガスを 5 分間、ベンゼン 1 0 0 p p b 標準ガスを 1 0 分間、それぞれ 1 0 0 m l / m i n の流量にて流して測定した。

【0 0 2 4】

反応管と水晶振動子を組み合わせた場合、1 p p b / H z (基本周波数 9 M H z、2 0 ℃) 程度以上の測定感度が得られた。この感度は、これまでに脂質膜を検知膜として用いても同様の感度は得ることができなかった。

【0 0 2 5】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によるガス測定法では、測定対象ガスと水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用するか、あるいは測定対象ガスを反応管において酸化・還元分解し、対象ガスの形態を変化させて分解生成物とし、該分解生成物と水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス測定を行うので、高感度に対象ガスの検知、測定が可能である。さらに、環境汚染現場に携行し、そこで迅速な測定をも可能とするため、分析操作の省力化、低コスト化の効果が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態によるガス測定法を適用したガス検知装置の構成を示す概念図である。

【図 2】

1 0 0 p p b ベンゼン測定時の応答時間と周波数変化の関係の例を示すグラフである。

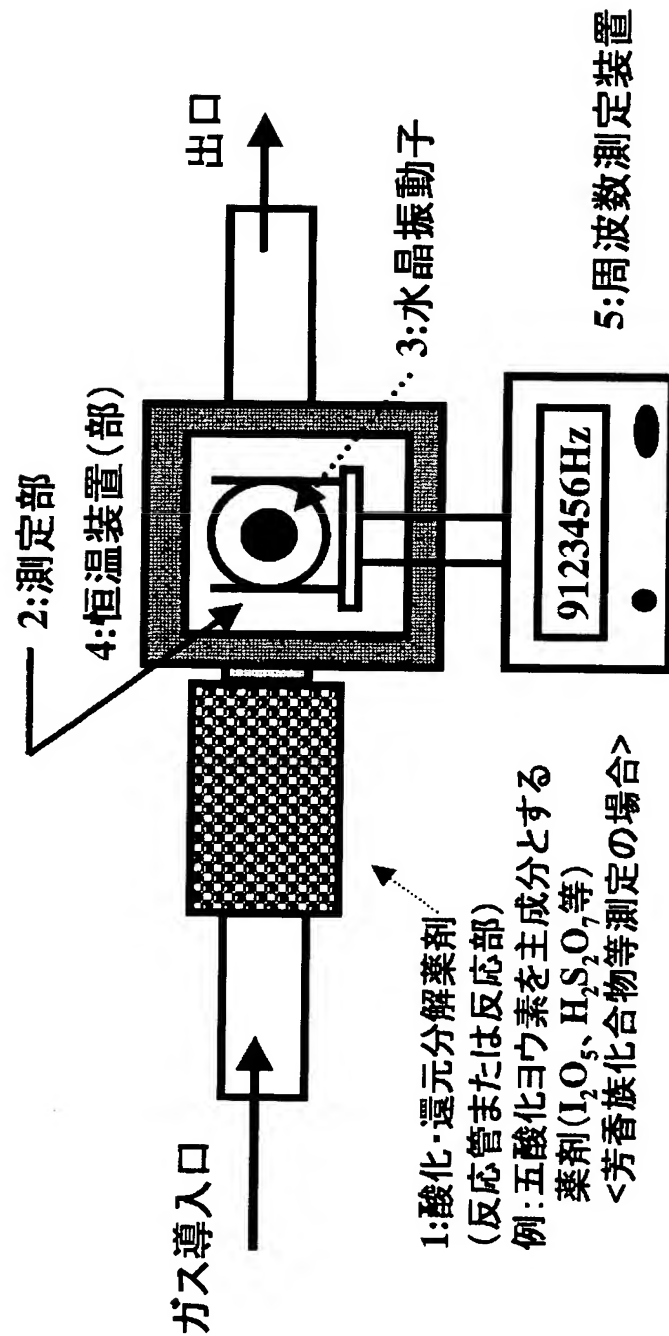
【符号の説明】

- 1 酸化・還元分解薬剤（反応管）
- 2 測定部
- 3 水晶振動子
- 4 恒温装置（部）
- 5 周波数測定装置

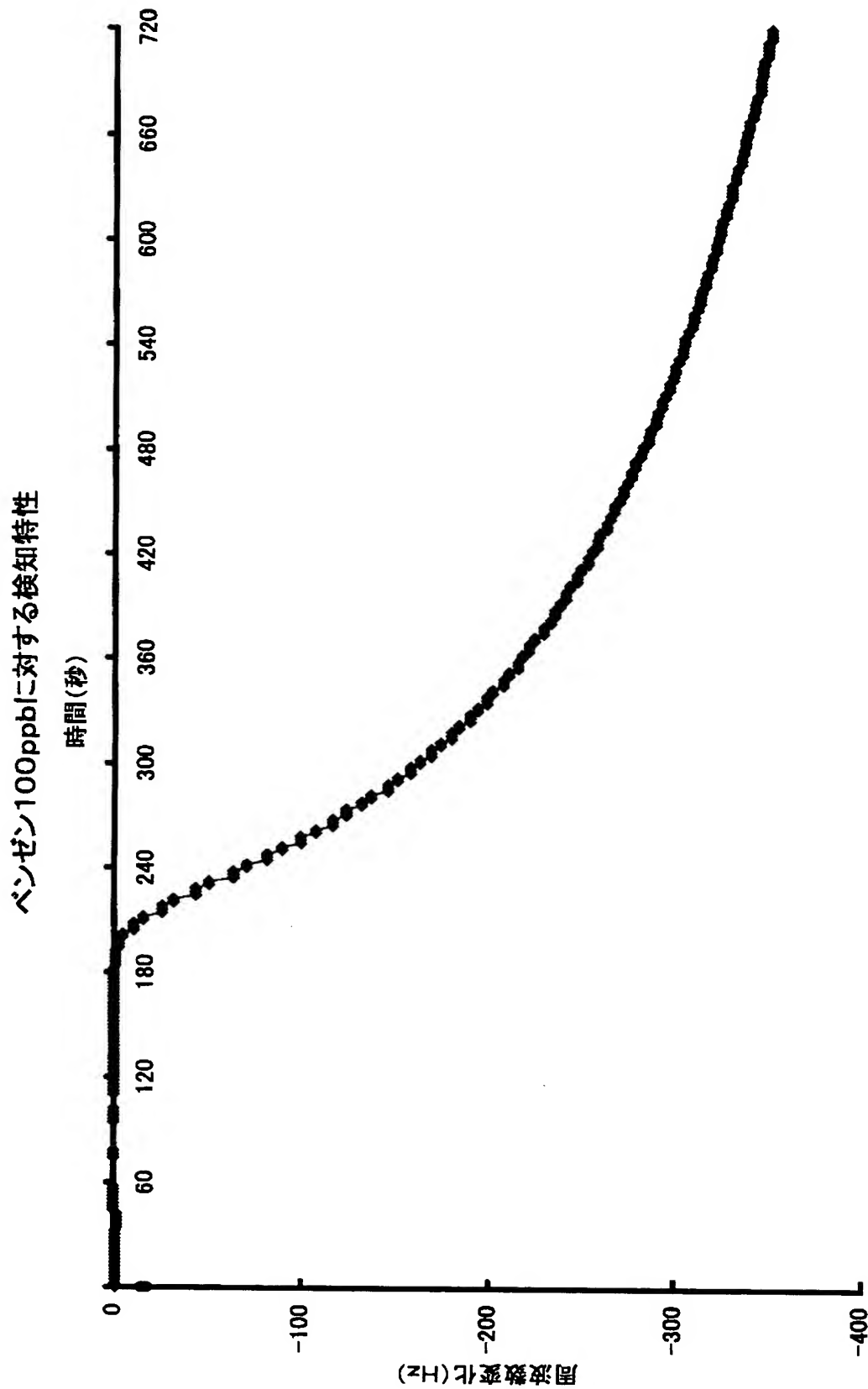
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 検出感度を増大させ、短時間に測定が可能な携帯型小型装置化、低コスト化等を同時に可能とする。

【解決手段】 (1) 水晶振動子を用い、測定対象ガスと水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

(2) 水晶振動子を用い、測定対象ガスを反応管中にて酸化・還元分解し、測定対象ガスの形態を変化させて分解生成物とし、該分解生成物と水晶振動子電極材料との化学反応又は吸着特性を利用してガス検知を行うことを特徴とするガス測定法。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 1 1 8 9
受付番号	5 0 2 0 1 3 9 3 9 1 2
書類名	特許願
担当官	小松 清 1 9 0 5
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 4 年 9 月 1 8 日
-------	--------------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 7 1 1 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 1 5 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所

特願 2 0 0 2 - 2 7 1 1 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 1 0 2 8 1 2 2]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県綾瀬市深谷 6 4 3 1 番地

氏 名

株式会社ガステック

特願 2002-271189

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000140627]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県水戸市堀町字新田1044番地

氏 名

株式会社化研

2. 変更年月日

1996年 6月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県水戸市堀町1044番地

氏 名

株式会社化研

特願 2 0 0 2 - 2 7 1 1 8 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[5 9 1 0 3 1 2 1 2]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 2 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都目黒区碑文谷 4 - 2 2 - 1 3

氏 名

北斗電工株式会社